

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 26343

(54)

Composition de traitement des matières fibreuses à base de polymères cationiques et anioniques.

(51)

Classification internationale. (Int. Cl 3) D 06 M 15/08; A 61 K 7/06; C 11 D 1/86, 3/04;
C 11 D 3/20.

(22)

Date de dépôt 13 septembre 1978, à 16 h 8 mn.

(33)

(32)

(31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 15 du 11-4-1980.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72)

Invention de : Guy Vanlerberghe, Henri Sebag, Alexandre Zysman et Claude Dubief.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : A. Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions à base de polymères destinées à être utilisées dans le traitement de fibres et en particulier des cheveux ou des fibres textiles, elle concerne plus particulièrement des compositions de lavage ou de teinture de ces matières.

On connaît de nombreuses compositions notamment cosmétiques contenant soit des polymères anioniques, soit des polymères cationiques, qui ont pour rôle de modifier les propriétés des matières traitées.

La demanderesse a découvert qu'il était très avantageux de traiter des matières fibreuses par des compositions contenant à la fois un ou plusieurs polymères anioniques, un ou plusieurs polymères cationiques, des sels de métaux alcalins et un ou plusieurs agents de surface non ioniques ou des agents de surface contenant, en plus des groupements non ioniques, un ou plusieurs groupements carboxyle ou carboxylate.

Il est en effet possible grâce à cette association de conférer par exemple aux cheveux des effets de douceur, de facilité de démêlage en même temps que des effets de tenue de mise en plis, de dureté ou de brillance. Les fibres textiles traitées grâce à cette association présentent également des propriétés de douceur et de bonne tenue intéressantes.

Ces compositions présentent l'avantage d'être homogènes et stables ; lorsqu'elles sont diluées avec de l'eau au moment du rinçage sur les cheveux ou des matières textiles, elles conduisent à un dépôt de polymères sur ces matières.

Dans un certain nombre de cas le problème de la solubilisation du précipité qui peut se former peut être réglé par l'utilisation d'un agent solubilisant adéquat tel que des solvants organiques ou des agents de surface anionique et par ajustement approprié du pH. La demanderesse a

découvert qu'il était possible grâce à l'utilisation de sels alcalins et d'agents de surface non ioniques ou d'agents de surface contenant en plus des groupements non ioniques un ou plusieurs groupements carboxyle ou carboxylate conformément à la présente invention, d'obtenir des compositions homogènes et stables à un pH inférieur à celui nécessaire en utilisant uniquement les agents solubilisants susnommés, et sensiblement plus proche de la neutralité, compris de préférence entre 5 et 8 et susceptibles d'entraîner un dépôt de polymères par dilution à l'eau.

L'invention a donc pour objet principal une composition destinée à être utilisée dans le traitement des cheveux et des fibres textiles, contenant au moins un polymère anionique, au moins un polymère cationique, au moins un sel de métal alcalin, et au moins un agent de surface non ionique ou un agent de surface contenant en plus des groupements non ioniques un ou plusieurs groupements carboxyle ou carboxylate.

L'invention a également pour objet un procédé de traitement

des cheveux ou des matières textiles mettant en oeuvre la composition sus-nommée.

D'autres objets de la présente invention résulteront de la description ^{et} des exemples qui suivent.

La composition destinée au traitement de matières fibreuses et en particulier des cheveux ou des fibres textiles est essentiellement caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition homogène ^{aqueuse} contenant au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique, au moins un sel de métal alcalin et au moins un agent de surface non ionique ou contenant en plus des groupements non-ioniques des groupements carboxyle ou carboxylate, ayant un pH compris entre 5 et 8, environ.

Les polymères cationiques et anioniques sont présents de préférence dans des proportions comprises entre environ 0,25 et 3% en poids pour chacun des deux types de polymères, le sel de métal alcalin est présent dans les proportions comprises entre environ 0,25 et 8% en poids et ledit agent de surface est présent dans des proportions comprises entre environ 1 et 50% en poids, et de préférence 5 à 25% en poids.

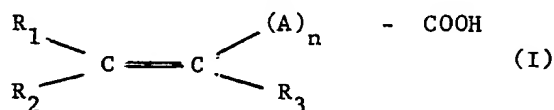
Les rapports dudit polymère cationique au polymère anionique présents dans les compositions selon l'invention, exprimés en rapport d'équivalent de motif cationique et de motif anionique sont compris de préférence entre 5 et 0,04 et en particulier entre 3 et 0,5.

Les sels de métaux alcalins plus particulièrement préférés selon l'invention sont les sels de sodium, potassium ou lithium. Ces sels sont choisis de préférence parmi les halogénures tels que chlorure, bromure, les sulfates ou les sels d'acides organiques tels que notamment les acétates ou lactates.

Les polymères anioniques plus particulièrement préférés selon l'invention, sont des polymères obligatoirement solubles dans l'eau ceci après neutralisation des groupements acides avec un alcali comme la soude ou la potasse ou une amine comme la triéthanolamine, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 ou l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 en présence des sels alcalins et des agents de surface mentionnés ci-dessus, dans des proportions pondérales par exemple de 1/0,25 à 8/3 à 30.

Des polymères anioniques utilisables selon l'invention sont des polymères comportant dans leur chaîne plusieurs groupements carboxyliques.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des mono- ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10; A désigne un groupement méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène, soufre ; R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, benzyle, R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle, R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, CH₂-COOH, phényle, benzyle.

Dans la formule précitée un radical alcoyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier méthyle, éthyle....

Les polymères anioniques préférés selon l'invention sont :

- les homo ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOLE ou K par la Société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD 8 de la Société CIBA GEIGY; les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES; les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcool vinylique vendus sous la dénomination HYDAGEN F par la Société HENKEL ;
- les copolymères des acides précités avec un monomère non saturé monoéthylénique tel que l'éthylène, le vinyl benzène, les esters vinyliques, allyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalcoylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1222.944 et la demande allemande 2.330.956 ; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alcoylé et/ou hydroxyalcoylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou vendus sous la dénomination QUADRAMER 5 par la Société American Cyanamid;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que ester allylique ou méthallylique, éther vinylique, ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone. Ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944 , 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110.

Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30 et 26-13-14 vendues par la Société National Starch.

- les polymères dérivés d'acide ou d'anhydride maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters décrits en particulier dans les brevets des E.U.A. 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet britannique 837.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations

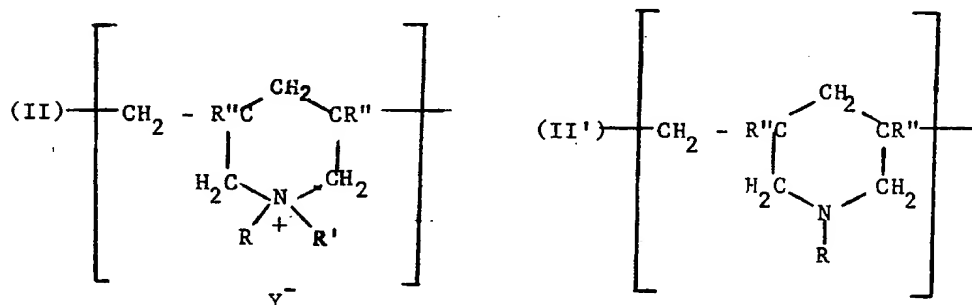
GANTREZ AN ou ES par la Sté Général Anilin ou EMA 1325 par la Société MONSANTO ; des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydride maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide ou méthacrylamide dans leur chaîne, monoestérifié ou monoamidifié décrits dans les demandes
5 de brevet français 76 13929, 76 20917 de la demanderesse.

Les polymères cationiques sont des polymères de type polyamine ou polyammonium quaternaire, le groupement amine ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant relié à celle-ci.

Des polymères de ce type utilisables selon l'invention sont notamment des copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate d' amino alcool (-quaternisés ou non) tel que ceux vendus sous les dénominations GAFQUAT par la GAF Corp. comme par exemple le "GAFQUAT 734 ou 755" décrits notamment plus en détail, dans le brevet français 2.077.143, des dérivés d'éthers de cellulose comportant des
10 groupements ammonium quaternaire tels que ceux décrits dans le brevet français 1.492.597 et notamment les polymères vendus sous les dénominations JR tels que JR-125, JR-400 et JR-30M par la Société UNION CARBIDE CORPORATION.

Des polymères cationiques donnant des résultats particulièrement intéressants sont choisis parmi :

20 (1) les cyclopolymères solubles dans l'eau ayant un poids moléculaire de 20.000 à 3.000.000, tels ^{que} les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (II) ou (II') :



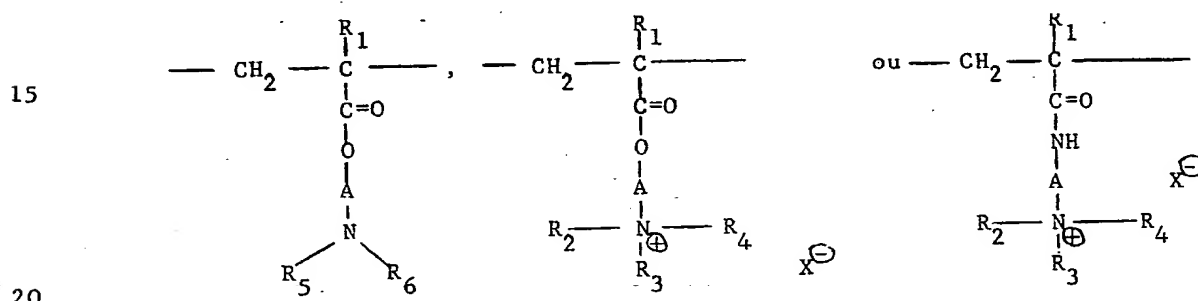
dans laquelle R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment
35 l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle,
40 Y⁻ est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate,

tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type ci-dessus définis, ceux qui sont plus particulièrement préférés, sont l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100
 5 ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000 et le copolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500.000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la Société MERCK.

Ces cyclopolymères sont décrits dans le brevet français
 10 2.080.759 et son certificat d'addition N°2.190.406.

(2) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif :



dans lequel R_1 est H ou CH_3

A est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.

25 R_2, R_3, R_4 identiques ou différents désignent des groupes alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupement benzyle.

R_5, R_6 : H ou alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone.

X- désigne un anion méthosulfate ou halogénure tel que chlorure, bromure.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la

30 famille de :

- l'acrylamide

- méthylacrylamide,

- diacétone acrylamide,

- acrylamide et méthacrylamide N- alcoylés,

35 - acrylates ou méthacrylates d'alcoyles inférieurs,

- la vinylpyrrolidone,

- esters vinyliques,

éventuellement greffés et réticulés tels que ceux décrits dans le brevet français 2.189.434.

On peut citer également à titre d'exemple :

- les copolymères d'acrylamide et de β -méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendus sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 par la Société Hercules ;

- 5 - le copolymère d'aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch, ainsi que les composés décrits dans le brevet USP 3.372.149, ou les polymères dénommés Quaterniums dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.

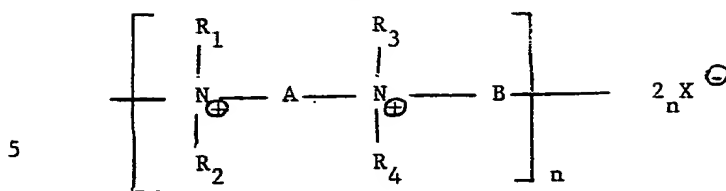
(3) Les polymères cationiques choisis dans le groupe formé par :

- 10 a) Les polymères de formule: $-A - Z - A - Z -$ (III) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence $-N \text{---} N-$ et Z désigne le symbole B ou B' ; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en
- 15 outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupement éther ou thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine,
- 20 ammonium quaternaire, amide, imide, alcool ester et/ou uréthane, ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.162.025.
- b) Le polymère de formule $-A - Z_1 - A - Z_1-$ (IV) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence $-N \text{---} N-$ et Z_1 désigne le symbole B_1 ou B'_1 et il signifie au moins une fois le symbole B'_1 ;
- 25 B_1 désigne un radical bivalent qui est un radical alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, B'_1 est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et
- 30 interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle ayant éventuellement de 1 à 4 atomes et de préférence 4 atomes de carbone, interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle.
- c) Les sels d'ammonium quaternaire et les produits d'oxydation des polymères de formule (III) et (IV) ci-dessus indiqués sous a) et b).
- 35

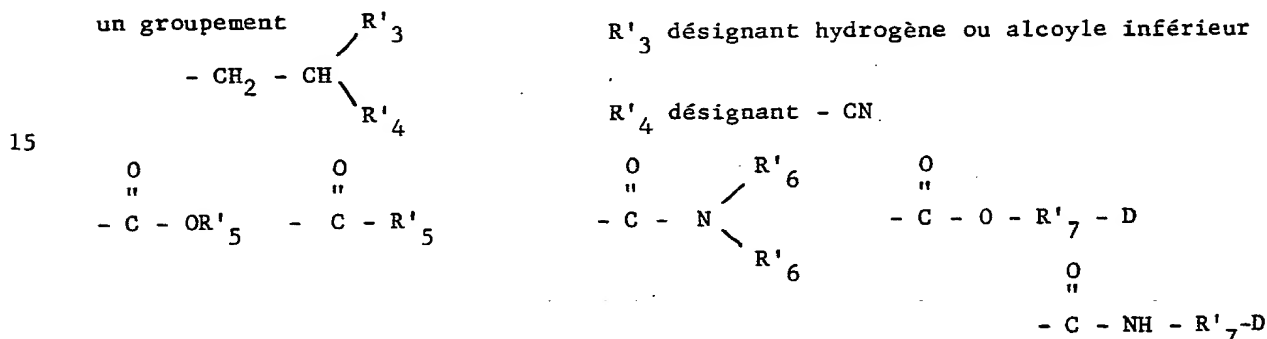
Les polymères de formule (IV) et leur procédé de préparation sont décrits dans la demande française 2.280.361.

Les polymères de formule $-A - Z - A - Z-$ (III) peuvent être préparés comme indiqué dans le brevet français 2.162.025.

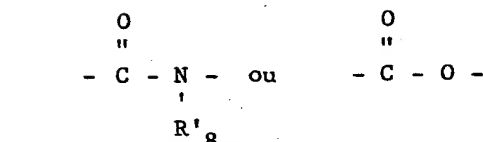
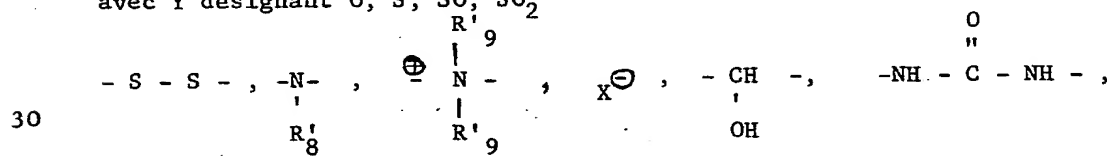
(4) Les polyammoniums quaternaires de formule :



avec R_1 et R_2 , R_3 et R_4 , égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs, ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentant un groupement



R'_5 désignant alcoyle inférieur, R'_6 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'_7 désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire - A et B peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques tels que le groupement $-CH_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_2 -$ ou un ou plusieurs groupements $-CH_2 - Y - CH_2 -$ avec Y désignant O, S, SO, SO₂

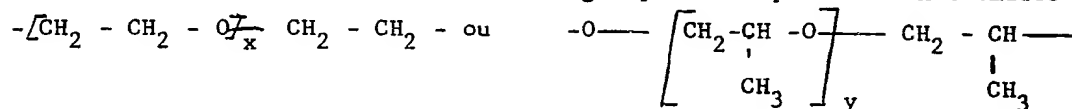


avec X^- désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, R'_8 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'_9 désignant alcoyle


inférieur ou bien A et R_1 et R_3 forment avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazine, B peut également désigner un groupement :

-- $(CH_2)_n$ CO - D - OC - $(CH_2)_n$ - dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule - O - Z - O - où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule : -  -

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : - NH - Y - NH -

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂,

d) un groupement uréylène de formule - NH - CO - NH - ;

X⁻ est un anion tel que ^{que}chlorure ou bromure,

-n est tel que la masse moléculaire soit comprise entre 1.000 et 100.000.

Des polymères de ce type sont décrits, en particulier, dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, les demandes françaises 76 20261 et 2.336.434 et les brevets des EUA 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614 2.454.547, 3.206.462, 2.361.002, 2.271.378, incorporés par référence.

D'autres polymères de ce type sont décrits dans les brevets des EUA 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020 incorporés dans la présente description par référence.

(5) Les polyamino amides réticulés éventuellement alcoylés choisis dans le groupe formé par au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyamino-polyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Le composé acide est choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, de préférence les esters d'alcanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis primaires et mono- ou disécondaires. 0 à 40 moles %

de cette polyamine peuvent être remplacées par une amine bis primaire de préférence l'éthylène-diamine ou par une amine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis insaturés, la réticulation est

caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide (A) et généralement de 0,025 à environ 0,2 et en particulier de 0,025 à environ 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide (A). Ces polymères et leur préparation sont décrits plus en
5 détail dans la demande de brevet français N°2.252.840.

Ce polymère réticulé est parfaitement soluble dans l'eau à 10% sans formation de gel, la viscosité d'une solution à 10% dans l'eau à 25°C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3
10 et 200 centipoises.

Les polyamino-amides réticulés et éventuellement alcoylés ne comportent pas de groupement réactif et n'ont pas de propriétés alcoylantes et sont chimiquement stables.

Les polyaminoamides (A) eux-mêmes sont également utilisables selon l'invention.
15

(6) Les polyamino-amides réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyamino-amide (A ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

(I) les composés choisis dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines
20 (2) les bis azétidinium, (3) les bis haloacyles de diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyles;

(II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines, (2) les bis azétidinium, (3) les bis haloacyles de diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyles, (5)
25 les épihalohydrines (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a).

(III) le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaire alcoylables totalement ou partiellement avec un
30 agent alcoylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol, la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025
35 à 0,35 mole, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino amide.

Ces réticulants et ces polymères ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans la demande française N°2.368.508 incorporée dans la
40 description par référence.

(7) Les dérivés de polyamino-amides solubles dans l'eau résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels tels que les copolymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle, décrits dans le brevet français 1.583.363.

Les composés permettant d'obtenir des résultats intéressants sont les copolymères acide adipique-diméthylamino hydroxy-propyl-diéthylène triamine vendus sous la dénomination Cartarétine F, F₄ ou F₈ par la société SANDOZ.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1; cités dans les brevets EUA 3.227.615 et 2.961.347 incorporés par référence.

Les polymères particulièrement intéressants sont ceux vendus sous la dénomination HERCOSETT 57 par la Société Hercules Incorporated ayant une viscosité à 25°C de 30 cps à 10% en solution aqueuse; sous la dénomination PD 170 ou DELSETTE 101 par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique : époxypropyl diéthylène-triamine.

9) Les polyalkylène-imines et en particulier les polyéthylène imines telles que décrites plus en détail dans les brevets américains 2.182.306 2.553.696, 2.806.839, 2.208.085, ainsi que les dérivés alcoylés ou alcoylés décrits dans les brevets EUA 2.039.151 et le brevet français 1.506.349.

Parmi les polyéthylène imines et leurs dérivés, on peut citer les produits vendus sous les dénominations PEI 6, PEI 12, PEI 18, PEI 300, PEI 600, PEI 1200, PEI 1800, PEI 600 E qui est une polyéthylène imine alcoylée avec de l'oxyde d'éthylène dans un rapport de 1 : 0,75 ; TYDEX 14 et TYDEX 16 de densité d'environ 1,06 et de viscosité à 25°C supérieure à 1000 cps. Ces polyéthylène imines sont vendus par la Société DOW CHEMICAL. Les différents brevets susnommés sont incorporés dans la description à titre de référence.

D'autres polyéthylène imines utilisables selon l'invention sont celles vendues sous la dénomination POLYMIN P de densité $d_{20} \approx 1,07$ environ, de viscosité selon Brookfield de 10 000 - 20 000 à 50% en solution aqueuse (à 20°C et 20 t/mn); POLYMIN SN de densité $d_{20} \approx 1,06$ environ, de viscosité 800 - 1800 cps, à 20% en solution aqueuse, POLYMIN HS de densité $d_{20} \approx 1,07$

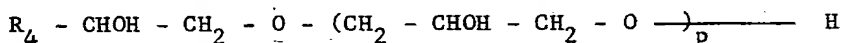
environ et de viscosité 500 - 1000 cps. à 20% en solution aqueuse vendu par la Société BASF.

On peut également utiliser dans le cadre de l'invention les produits de réaction de polyéthylène imine avec le formiate d'éthyle
5 décrits dans le brevet français 2.167.801.

10) Les polymères solubles dans l'eau, condensats de polyamines et diépichlorhydrine tels que par exemple le condensat de tétraéthylène pentamine et d'épichlorhydrine.

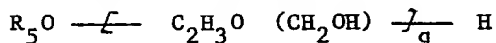
11) Les polyuréylènes quaternaires du type de ceux décrits
10 dans le brevet belge 77 3892.

Parmi les tensio actifs non ioniques qui sont utilisés de façon préférentielle dans les compositions selon l'invention, on peut citer les produits de condensation d'un monoalcool, d'un alpha-diol, d'un alcoylphénol, d'un alcanolamide tel que le diglycolamide avec le glycidol tel que
15 par exemple: les composés répondant à la formule :



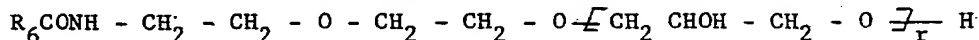
dans laquelle R_4 désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de préférence entre 7 et 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther,
20 thioéther ou hydroxyméthylène et où p est compris entre 1 et 10 inclus, tels que décrits dans le brevet français 2.091.516 ;

des composés répondant à la formule :



dans laquelle R_5 désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et q est
25 une valeur statistique comprise entre 1 et 10 inclus ;

Des composés répondant à la formule :

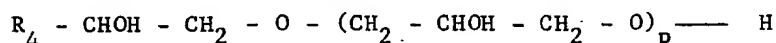


dans laquelle R_6 désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés pouvant comporter éventuellement
30 un ou plusieurs groupements hydroxyle, ayant de 8 à 30 atomes de carbone, d'origine naturelle ou synthétique, r représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen.

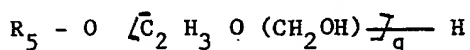
D'autres composés entrant dans cette classe sont des alcools, alcoylphénols polyéthoxylés ou des esters de polyéthylène glycol ou polyglycérol à chaîne grasse linéaire ou ramifiée, comportant 8 à 18
35 atomes de carbone. On peut également citer des copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur les alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des esters d'acides gras du sorbitol polyoxyéthylénés ou

des esters d'acides gras du saccharose polyoxyéthylénés.

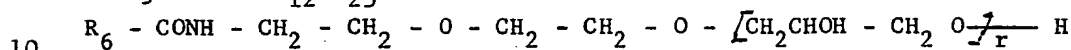
Parmi ces tensio-actifs non ioniques ceux plus particulièrement préférés répondent à la formule :



5 où R_4 désigne un mélange de radicaux alcoyle ayant entre 9 et 12 atomes de carbone et p a une valeur statistique de 3,5 :



où R_5 désigne $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ et q a une valeur statistique de 4 à 5 ;



où R_6 désigne un mélange de radicaux dérivés des acides laurique, myristique, oléique et de coprah et r a une valeur statistique de 3 à 4.

Les alcools gras oxyéthylénés ou polyglycérolés préférés sont l'alcool oléique polyoxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool laurique oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétylique oxyéthyléné de 6 à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné de 3 à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool stéarylique à 2-10-15 ou 20 moles d'oxyde d'éthylène, le nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène, l'octylphénol oxyéthyléné à 5,5 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol et les alcools gras synthétiques en $\text{C}_9 - \text{C}_{15}$ polyoxyéthylénés de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène, le stéarate de polyoxyéthylène à 50 moles d'oxyde d'éthylène, le monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène, le polycondensat d'oxyde d'éthylène et de propylène glycol.

25 Parmi les agents de surface contenant en plus des groupements non ioniques, un ou plusieurs groupements carboxyle du carboxylate, on peut citer en particulier les polyglycéryl carboxylates, les acides carboxyliques d'éther polyglycolique répondant à la formule $\text{Alk} - (\text{OCH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{OCH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 30 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15, ces composés se présentant sous forme d'acide libre ou de leurs sels, et en particulier les produits vendus sous la dénomination AKIPORLM 100 par la Société CHEMY tel que le produit de formule $\text{R} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x - \text{OCH}_2\text{COOH}$ dans laquelle R est un mélange de radicaux alcoyle en $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$ et x est égal à 10.

35 On obtient particulièrement de bons effets sur des cheveux teints ou décolorés, l'association selon l'invention permettant en effet de recouvrer l'aspect et l'état des cheveux naturels.

Les compositions selon l'invention sont de préférence aqueuses et peuvent être utilisées telles quelles en vue du traitement des différentes matières fibreuses précitées. Elles peuvent cependant également contenir des solvants organiques choisis parmi les alcanols ayant de 1 à 8
5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique, le méthoxyéthoxy, propoxy, butoxy éthanol, les alcoylènes glycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le butylène glycol, le diéthylèneglycolmonoéthyléther; ainsi que des esters tels que l'acétate de monométhyl- ou éthyl-éther de l'éthylène glycol, les esters
10 d'acides gras et d'alcools inférieurs tels que le myristate ou palmitate d'isopropyle. Ils sont présents dans des proportions comprises entre 0,5 et 30% en poids.

Elles peuvent contenir en plus des composés susnommés des adjuvants habituellement utilisés dans les compositions de traitement de
15 textile ou des cheveux.

Elles peuvent contenir notamment des parfums, des colorants pouvant avoir pour fonction de colorer soit la composition elle-même, soit les cheveux, soit les textiles, des agents conservateurs, des agents séques-
20 trants, des agents épaississants, des agents émulsifiants, des agents adoucissants, des synergistes, des agents stabilisateurs de mousse, suivant l'application envisagée.

Les colorants utilisés pour la teinture des matières traitées appartiennent à la classe des colorants d'oxydation tels que ceux du type diamine, aminophénol ou phénol bien connus, ou à la classe des colorants
25 directs tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques, des dérivés nitrés de la série benzénique, des indamines, des indoanilines, des indophénols et/ou d'autres colorants d'oxydation tels que des leucodérivés de ces composés, ces différents types de colorants étant utilisés seuls ou en mélange.

Les compositions selon l'invention sont utilisées de préférence pour le lavage.
30

Dans leur application cosmétique elles peuvent se présenter sous forme de shampoing mais également sous forme de produits de coloration, de lotion à rincer, à appliquer avant ou après shampoing, avant ou après
35 coloration ou décoloration, avant ou après permanente, de lotion pour le brushing, de lotions coiffantes, restructurantes et de gels.

Les parfums utilisables dans ces compositions sont des parfums cosmétiquement acceptables et ils sont présents dans des quantités variant de préférence entre 0,1 et 0,5 % en poids.

Les agents alcalinisants ou acidifiants peuvent être
40 additionnés aux compositions et sont choisis parmi les acides acétique,

lactique, citrique, phosphorique, l'ammoniaque, les mono, di ou triéthanolamines.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant la limiter.

5 Dans les exemples qui suivent les pourcentages sont indiqués en poids sauf mention contraire.

Les polymères anioniques sont neutralisés à 100% avec de la soude.

EXEMPLE 1

On prépare la composition suivante

	Polymère anionique vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425	2,14 %
	Polymère cationique dénommé PAA-R2	0,96 %
5	Tensio actif non ionique dénommé TA-1	12,5 %
	NaCl	4 %
	eau qsp 100	

Le rapport d'équivalents de motifs cationiques et de motifs anioniques est de 3, le pH est égal à 6.

10 Cette composition homogène est utilisée comme shampooing, appliquée sur des cheveux sales et mouillés elle donne lieu à une mousse douce.

Les cheveux mouillés se démêlent bien et sont doux au toucher.

Les cheveux secs présentent une bonne tenue, ont un toucher lisse et doux, une grande nervosité, beaucoup de gonflant et sont bien disciplinés.

Après coiffage, la coiffure est rigide, a un bon maintien et les cheveux sont brillants.

On obtient des résultats similaires avec les compositions illustrées dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

Ex	Polymère anionique	%	Polymère cationique	%	Agent de surface	%	sel alcalin	%	PC/PA Equ.
2	GANTREZ ES 425	2,04	PAA - R2	0,96	TA-I	12,5	NaCl	4	0,5
3	GANTREZ ES 425	1,56	PAA - R2	1,44	TA-I	12,5	NaCl	4	1
4	GANTREZ ES 425	1,57	PAA - R2	1,43	TA-I	12,5	NaCl	6	1

EXEMPLE 5

On prépare un shampoing ayant la composition

suivante :

Polymère anionique vendu sous la dénomination

5 GANTREZ ES 425 1,97 %

Polymère cationique dénommé PAA-I 1,03 %

Agent de surface non ionique dénommé TA-I 12,5 %

NaCl 2 %

eau qsp 100. Le pH est égal à 6, le rapport PC/PA en équivalent est égal à 0,66

10 Appliqué sur des cheveux sales et mouillés on constate la formation d'une mousse douce.

Les cheveux mouillés se démêlent facilement.

Les cheveux secs présentent une bonne tenue, sont nerveux et la chevelure a du gonflant.

15 La coiffure a un bon maintien et les cheveux sont doux.

On obtient des résultats similaires en modifiant les proportions des différents polymères de la façon suivante.

20

TABLEAU II

Ex	Polymère anionique	%	Polymère cationique	%	Agent de surface	%	sel alcalin	%	PC/PA Equ.
25 6	GANTREZ ES 425	1,67	PAA - I	1,33	TA-I	12,5	NaCl	4	1
7	GANTREZ ES 425	0,89	PAA - I	2,1	TA-I	12,5	NaCl	4	3
8	GANTREZ ES 425	2,15	PAA - I	0,85	TA-I	12,5	NaCl	4	0,5

Le pH des compositions des exemples 6 et 7 est égal respectivement à 5,9 et 5,7.

EXEMPLES 9 à 62

Le tableau III suivant est destinée à illustrer d'autres mises en oeuvre de la présente invention.

5 Ce tableau comprend successivement des indications relatives au polymère anionique, au polymère cationique, à l'agent de surface et au sel alcalin et le rapport d'équivalent de motifs cationique et anionique. L'eau ajoutée dans tous les cas dans des quantités suffisantes pour 100g ne figure pas dans ce tableau tout comme dans les précédents.

10 Les compositions utilisées comme shampoing ont donné lieu à des résultats similaires à ceux signalés ci-dessus notamment en ce qui concerne la facilité de démêlage et la douceur des cheveux mouillés, la nervosité et la douceur des cheveux secs, la coiffure présente du gonflant, de la rigidité et une bonne tenue. Toutes ces compositions sont homogènes et stables dans des conditions de stockage normales.

TABLEAU III

Exemple N°	ANIONIQUE	P O L Y M E R E		AGENT DE SURFACE	SEL ALCALIN		PC/PA Equ.
		ANIONIQUE	CATIONIQUE		TA	TA	
9	GANTREZ ES 425	2,5	AZA - 1	TA - 1	NaCl	12,5	0,5
10	GANTREZ ES 425	2,16	AZA - 1	TA - 1	NaCl	12,5	1
11	GANTREZ ES 425	1,9	PAA - R1	TA - 1	NaCl	12,5	0,5
12	GANTREZ ES 425	1,4	PAA - R1	TA - 1	NaCl	12,5	1
13	GANTREZ ES 425	0,68	PAA - R1	TA - 1	NaCl	12,5	3
14	GANTREZ ES 425	0,89	PAQ - 1	TA - 1	NaCl	12,5	3
15	GANTREZ ES 425	2,15	PAQ - 1	TA - 1	NaCl	12,5	0,5
16	GANTREZ ES 425	1,68	PAQ - 1	TA - 1	NaCl	12,5	1
17	GANTREZ ES 425	1,69	PAA - RA - 1	TA - 1	NaCl	12,5	0,5
18	GANTREZ ES 425	1,18	PAA - RA - 1	TA - 1	NaCl	12,5	1
19	GANTREZ ES 425	0,53	PAA - RA - 1	TA - 1	NaCl	12,5	3
20	GANTREZ ES 425	1,57	PAA - RA 2	TA - 1	NaCl	12,5	0,5
21	GANTREZ ES 425	1,06	PAA - RA 2	TA - 1	NaCl	12,5	1
22	GANTREZ ES 425	0,46	PAA - RA 2	TA - 1	NaCl	12,5	3
23	GANTREZ ES 425	1,5	PAQ - 2	TA - 1	NaCl	12,5	3
24	GANTREZ ES 425	2,12	PAQ - 2	TA - 1	NaCl	12,5	1

T A B L E A U III - suite I)

Exemple N°	P O L Y M E R E		AGENT DE SURFACE		SEL ALCALIN		PC/PA Equ.
	ANIONIQUE	%	CATIONIQUE	%	%	%	
25	GANTREZ ES 425	1,88	AZA - 2	1,12	TA - 1	NaCl	0,5
26	GANTREZ ES 425	1,36	AZA - 2	1,84	TA - 1	NaCl	1
27	GANTREZ ES 425	0,66	AZA - 2	2,34	TA - 1	NaCl	3
28	GANTREZ ES 425	0,46	PAA - RA.3	2,54	TA - 1	NaCl	3
29	GANTREZ ES 425	1,06	PAA - RA.3	1,94	TA - 1	NaCl	1
30	GANTREZ ES 425	1,57	PAA - RA.3	1,43	TA - 1	NaCl	0,5
31	GANTREZ ES 425	0,46	PAA - RA.3	2,54	TA - 1	NaCl	3
32	GANTREZ ES 425	1,71	PAA - 2	1,29	TA - 1	NaCl	0,5
33	GANTREZ ES 425	1,19	PAA - 2	1,81	TA - 1	NaCl	1
34	GANTREZ ES 425	0,54	PAA - 2	2,46	TA - 1	NaCl	3
35	SMA 1000	1,39	PAQ - 1	1,61	TA - 2	NaCl	1
36	SMA 1000	0,56	PAQ - 1	2,42	TA - 2	NaCl	3
37	SMA 1000	1,10	AZA - 1	1,9	TA - 2	NaCl	0,4
38	SMA 1000	1,76	AZA - 1	1,24	TA - 2	KCl	1
39	SMA 1000	1,76	AZA - 1	1,24	lauryl'éther de polyéthylène glycol(11-120E)	NaCl	1
40	SMA 1000	1,1	PAA - 1	1,9	" "	NaCl	1

TABLEAU III (suite 2)

Exemple N°	P O L Y M E R E		AGENT DE SURFACE		SEL ALCALIN	PC/PA Equ.
	ANIONIQUE	%	CATIONIQUE	%		
41	SMA - 1000	0,64	PAA - RA-2	2,36	NaCl	1
42	SMA - 1000	0,68	PAA - RA-3	2,32	NaCl	1
43	SMA - 1000	1,7	PAQ - 2	1,3	NaCl	1
44	Aristoflex A	2,7	AZA - 1	0,3	NaCl	1
45	Aristoflex A	1,96	PAA - RA-3	1,04	NaCl	1
46	Aristoflex A	2,38	PAA - RA-3	0,62	NaCl	0,5
47	Aristoflex A	1,96	PAA - RA-3	1,04	NaCl	1
48	SMA - 1000	1,2	PAQ - 1	1,76	NaCl	1
49	GANTREZ ES 425	1,54	PAA - 1	1,46	NaCl	1
50	VERSICOL K II	1,42	PAQ - 2	1,56	NaCl	1
51	28 - 29 - 30	2,38	PAA - 1	0,62	NaCl	1
52	Aristoflex A	1,92	PAA - RA 2	1,08	NaCl	1
53	Aristoflex A	2,44	PAQ - 1	0,56	NaCl	1
54	Aristoflex A	2,68	PAQ - 2	0,32	NaCl	1
55	GANTREZ ES 425	1,06	PAA - RA 3	1,94	NaCl	1

TABLEAU -III- (suite 3)

Exemple N°	P O L Y M E R E		AGENT DE SURFACE		SEL ALCALIN	PC/PA Equ.
	ANIONIQUE	%	CATIONIQUE	%		
56	GANTREZ ES 425	1,5	PAA - 1	1,5	NaCl	1
57	GANTREZ ES 425	1,05	PAA - RA 3	1,95	NaCl	1
58	ARISTOFLEX A	2,36	PAA - 1	0,64	NaCl	1
59	GANTREZ ES 425	2,12	PAQ - 2	0,88	NaCl	1
60	VERSICOL K 11	1,44	PAQ - 2	1,56	KCl	1
61	28 - 29 - 30	2	PAA - RA 3	1	LiCl	1
62	HYDAGEN F	2,5	Polyquart H	0,5	NaCl	0,2

EXEMPLE 63

On prépare la composition suivante :

	Polymère anionique vendu sous la dénomination VERSICOL K II	1 %
	Polymère cationique dénommé PAQ -3	2 %
5	Agent de surface dénommé TA - 1	10 %
	NaCl	4 %
	eau qsp 100	

Cette composition est utilisée comme shampoing. Après application sur les cheveux elle confère aux cheveux mouillés de la douceur et les cheveux se
10 démêlent facilement.

Les cheveux secs ont une bonne tenue et un toucher lisse, ils sont nerveux et bien disciplinés.

Cette composition est également utilisable pour la restructuration des cheveux.

15 On constate des résultats similaires en remplaçant dans cette composition l'agent de surface dénommé TA - 1 par l'agent de surface dénommé TA - 2. Les composés et leurs proportions étant par ailleurs les mêmes.

20 EXEMPLES 64 à 71

Le tableau IV suivant est destiné à illustrer d'autres compositions entrant dans le cadre de l'invention, ces compositions sont homogènes et confèrent aux cheveux tout comme précédemment des propriétés cosmétiques avantageuses.

T A B L E A U IV

Exemple N°	P O L Y M E R E		AGENT DE SURFACE		SEL ALCALIN	PC/PA Equ.
	ANIONIQUE	%	CATIONIQUE	%		
64	HYDAGEN F	1,8	PAQ - 3	1,2	NaCl	0,44
65	HYDAGEN F	2	PD 170	1	NaCl	0,44
66	HYDAGEN F	1,7	GAFQUAT 755	1,3	NaCl	0,11
67	VERSICOL K II	2	PAQ - 3	1	NaCl	0,24
68	VERSICOL K II	2	PAQ - 3	1	NaCl	0,25
69	VERSICOL E 5	0,5	CATREX	2,5	NaCl	

EXEMPLE 70

Une toile de laine de 127 g/m² constituée par 20 fils de chaîne /cm et 17 duites/cm est dégraissée au dichlorométhane.

Un échantillon de ce tissu est immergé dans une

5 solution . ayant la composition suivante :

Hercosset 57	0,5	g
Versicol E5 (neutralisé à 100% par NaOH)	1	g
Nonylphénol oxyéthyléné à 3.0 moles d'oxyde d'éthylène	1	g
NaCl	4	g
10 Eau qsp	100	g

le pH est ajusté à 7 par HCl, le rapport d'équivalents de motifs cationiques et de motifs anioniques (PC/PA _{equ.}) est de 0,4.

15 Le rapport de bain est de 1/40 et l'ensemble est maintenu à une température ambiante pendant 15 minutes. L'échantillon est rincé à l'eau courante, puis séché à l'étuve à 60°C.

Cet échantillon de tissu se caractérise par une raideur plus importante que celle d'échantillons témoins traités uniquement par une solution de polymère cationique à la concentration et au pH auquel il se trouve dans le bain de traitement.

20

EXEMPLE 71

Un échantillon de toile de laine de 127 g/m² est dégraissé au dichlorométhane puis chloré à température ambiante dans un rapport de bain 1/100. On introduit 1g de laine dégraissée dans un mélange

25 de 100 ml d'eau et de 0,1 ml d'HCl RP. Après 5 minutes d'imprégnation, on ajoute 4ml d'eau de javel à 45° Chloro et on laisse agir 30 minutes.

On ajoute ensuite 2ml de bisulfite de soude et après 15 minutes on réalise un rinçage à l'eau courante. Cet échantillon est immergé tout comme pour l'exemple 70 dans une composition comprenant

30 Polymère dénommé PAQ-3	1	g
Hydagen F	1	g
Agent de surface TA -1	1	g
NaCl	5	g
Eau qsp	100	g

35 le pH est réglé à 7 par HCl

Le rapport en équivalent de motifs cationiques et de motifs anioniques est égal à 0,7.

Après traitement, l'échantillon se caractérise par une raideur très marquée.

40

EXEMPLE 72

Un tissu de laine de 127 g/m² dégraissé au dichlorométhane puis chloré comme indiqué dans l'exemple 71 est neutralisé à l'aide d'une solution à 20% de carbonate de soude puis rincé à l'eau courante.

5 Cet échantillon est immergé comme dans l'exemple

70 dans une composition comprenant :

MERQUAT 100 1 g

VERSICOL E5 1,5 g

(neutralisé à 100% par NaOH)

10 Nonylphénol oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène 1 g

NaCl 4 g

Eau qsp 100 g

le pH est réglé à 7 par HCl.

15 Le rapport en équivalents de motifs cationiques et anioniques est égal à 0,4.

On constate également dans ce cas une raideur plus importante de la laine traitée.

20 On obtient des résultats similaires à ceux mentionnés ci-dessus en imprégnant le tissu dans les différentes compositions avec un rapport de bain 1/40, dans un bain éventuellement chaud. Le tissu est exprimé à un taux d'exprimage d'environ 70% et séché éventuellement à l'étuve à 60°.

Le séchage peut également être effectué par passage à l'étude de 10 minutes à 120°.

25

EXEMPLES 73 à 76

En lavant de la laine traitée comme mentionné dans les exemples 70 à 72, au moyen des compositions suivantes :

30	ex	polymère anionique	%	polymère cationique	%	Agent de surface	%	sel alcalin	%	PC/PA equ.
	73	Gantrez ES 425	2,5	AZA - 1	0,5	TA-1	12,5	NaCl	4	0,5
	74	SMA 1000	1,10	AZA - 1	1,9	TA - 2	10	NaCl	4	0,4
35	75	GANTREZ ES 425	0,46	PAA - RA3	2,54	TA - 1	12,5	NaCl	4	3
	76	VERSICOL K II	1,44	PAQ - 2	1,56	TA - 1	10	KCl	4	1

et en rinçant à l'eau courante on constate une augmentation de la rigidité de la laine.

Les différentes abréviations et noms commerciaux utilisés dans les exemples qui précèdent pour faciliter la lecture de ces tableaux sont explicités plus en détail ci-après.

POLYMERES ANIONIQUES

GANTREZ ES 425 Monobutylester de poly (méthyl vinyléther/acide maleique) vendu par la Sté Général Aniline.

28 - 29 - 30 Terpolymère d'acétate de vinyle/acide crotonique/vinyl néodecanoate vendu par la Sté National Starch.

ARISTOFLEX A Terpolymère d'acétate de vinyle/acide crotonique et de polyéthylèneglycol vendu par la Sté HOECHST.

VERSICOL K II Polymère de l'acide méthacrylique de PM 10 000 et de viscosité 1000 cps en solution à 25 % vendu par la Sté ALLIED COLLOIDS.

VERSICOL E 5 Mélange d'homo et copolymère d'acide acrylique de viscosité 16cps en solution à 25% de poids moléculaire 3500 environ, vendu par la Sté ALLIED COLLOIDS.

SMA - 1000 Copolymère de styrène et d'anhydride maléique de poids moléculaire moyen 1600, de viscosité dans de l'ammoniaque aqueux à 15 % , 17cps vendu par la Société ARCO Chemical Company.

POLYMERES CATIONIQUES

AZA - 1 : Polycondensat cationique de piperazine/diglycolamine/epichlorhydrine dans les proportions molaires de 4/1/5 décrit dans l'exemple 2 du brevet français 2.280.301

AZA - 2 : Polycondensat cationique de bis(chloracetyl)piperazine et de piperazine en quantités équimoléculaires.

PAA - 1 : Polycondensat d'acide adipique et de diéthylène triamine en quantités équimoléculaires.

PAA - 2 : Produit résultant de la polycondensation du produit de réaction de 2 moles d'itaconate de méthyle et de 1 mole d'éthylènediamine avec la diéthylène triamine.

PAA - R1 : Polymère résultant de la réticulation du polymère PAA - 1 avec l'épichlorhydrine (11 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements amine).

PAA - R2 : Polymère obtenu par réticulation du polymère PAA-1 avec un réticulant oligomère statistique de formule

$$\text{ClCH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$$

PAA - RA1 : Polymère résultant de l'alcoylation du polymère PAA - R1 par le tiobutyl glycidyléther.

PAA - RA2 Polymère résultant de l'acoylation au glycidol du polymère dénommé PAA - R - 1.

PAA - RA3 Polymère résultant de l'alcoylation par le chlorure de glycidyl triméthylammonium du polymère PAA R1.

Ce polymère est préparé suivant le procédé suivant :

A 1314g de PAA-R1 en solution aqueuse à 20% (1123 meq en basicité), on ajoute 158 g (soit 1000 meq d'epoxyde) de chlorure de glycidyl triméthyl ammonium

On chauffe pendant 2 h à 60°C puis on dilue par 2 litres d'eau.

On maintient encore pendant 2 heures à 60°C.

On obtient une solution jaune à 11,8% de MA.

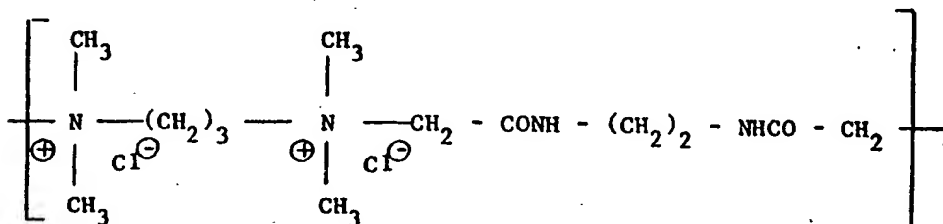
Caractéristiques de la solution :

$$I_{\text{Cl}} = 0,34 \text{ meq/g}$$

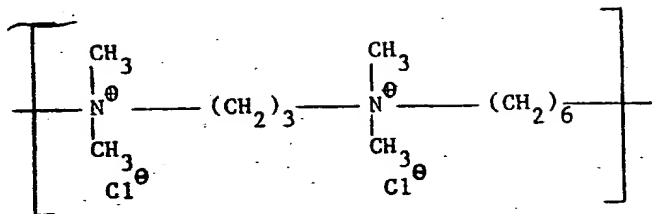
Indice de basicité, : 0,29 meq/g

viscosité (sur solution à 10% MA) à 25°C : 0,24 poise pour un gradient de vitesse de 14,7 sec⁻¹

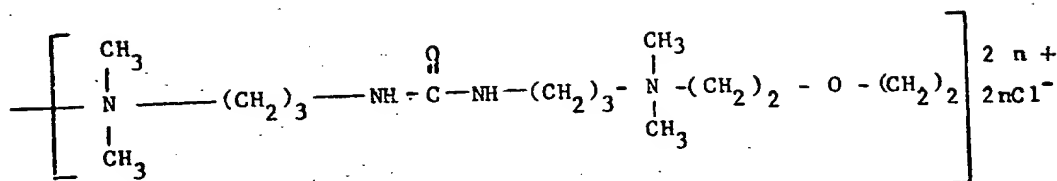
PAQ - 1 : Polymère de formule



PAQ - 2 : Polymère de formule



PAQ - 3 : Polymère de formule

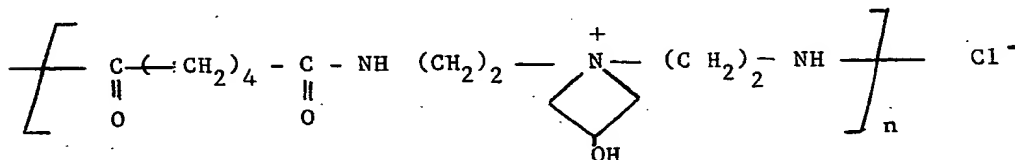


n étant égal à environ 6.

GAFQUAT 755 : Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un PM de 1.000.000 commercialisé par la Sté GENERAL ANILINE.

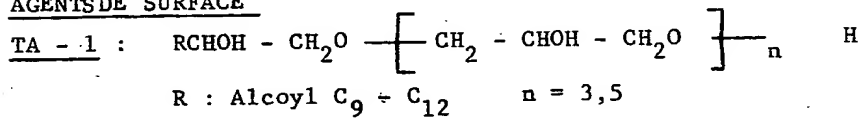
MERQUAT 550 : Copolymère de chlorure de diméthyldiallyle ammonium et d'acrylamide de PM > 500 000 vendu par la Sté MERCK.

PD 170 : Copolymère d'acide adipique/epoxy propyl diéthylène triamine vendu par la Société HERCULES de formule



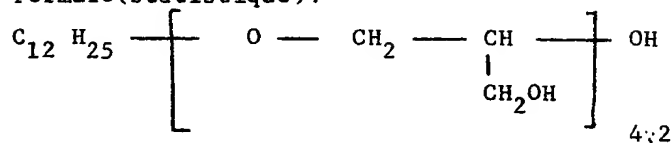
POLYQUART H : Polycondensat de polyglycol et de polyamine vendu par la Sté HENKEL.

AGENTS DE SURFACE

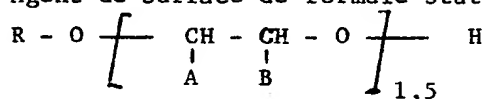


TA - 2 Tensio-actif non ionique à base d'alcool laurique polyglycérolé (4,2 moles), en solution à 60% environ de matière active

Formule (statistique):

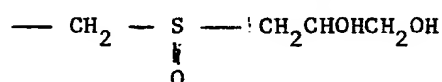


TA - 3 Agent de surface de formule statistique

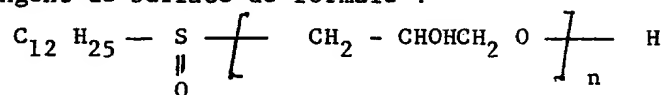


R : alcoyle $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$

A ou B désigne hydrogène et



TA - 4 Agent de surface de formule :



n à la valeur statistique 2,5

TA - 5 dérivé polyglycérolé à 3 moles de glycérol. de TA - 4.

SURFACTANT 1C G Nonylphényl polyglycéryléther (~10 motifs glycéryloxy)

BRIJ 35 Lauryléther de polyéthylène glycol à 23 moles d'oxyde d'éthylène.

AKYPO RLM 100 $\text{R} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z \text{OCH}_2\text{COOH}_2$
R étant un mélange de radicaux alcoyle (12-(14
et z est égal à 10,
vendu par la Société CHEMY

TWEEN 20 : Monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène.
Vendu par la Sté ATLAS.

GLUCAMAT SSE 20 Stéarate de saccharose polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène.

REVENDEICATIONS

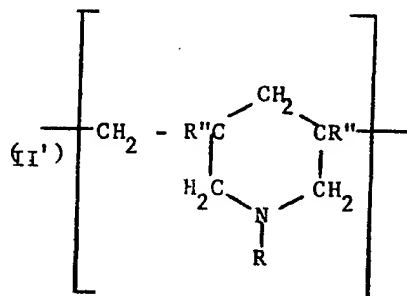
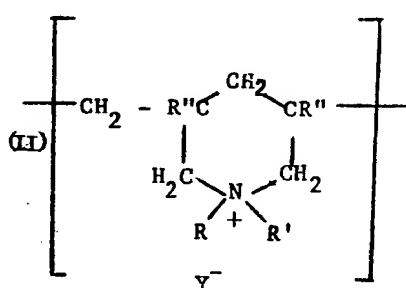
1. Composition à base de polymères destinée au traitement de matières fibreuses caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition homogène aqueuse, contenant au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique, au moins un sel de métal alcalin et au moins un agent de surface non-ionique ou contenant en plus des groupements non-ioniques un ou plusieurs groupements carboxyle ou carboxylate.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre environ 5 et 8.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère cationique et le polymère anionique sont présents chacun dans des proportions comprises entre 0,25 et 3% en poids.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le sel de métal alcalin est présent dans des proportions comprises entre 0,25 et 8% en poids.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que l'agent de surface est présent dans des proportions comprises entre 1 et 50 %.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le rapport du polymère cationique au polymère anionique exprimé en rapport d'équivalents de motifs anioniques et de motifs cationiques est compris entre 5 et 0,04.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les sels de métaux alcalins sont choisis parmi les sels de potassium, de sodium et de lithium.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les sels de métaux alcalins sont choisis parmi les halogénures, les sulfates, les acétates et lactates.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les polymères anioniques sont choisis parmi les polymères comportant dans leur chaîne ^{plusieurs} groupements carboxyliques apportés par des mono- ou diacides carboxyliques insaturés de formule

$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ C = C \diagup (A)_n \text{---} \text{COOH} \\ \diagup \\ R_2 \quad \quad \quad R_3 \end{array} \quad (I)$$
 dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10; A désigne un groupement méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène, soufre; R₁ désigne un atome d'hydrogène un groupement phényle, benzyle; R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle; R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, CH₂-COOH, phényle, benzyle.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les polymères de type polyamine ou polyammonium quaternaire dont le groupement amine ou ammonium fait partie de la chaîne polymère ou est relié à celle-ci.

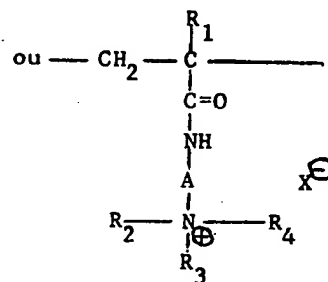
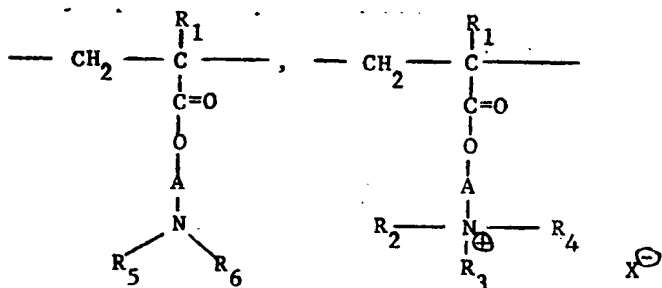
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les copolymères vinyl-pyrrolidone/acrylate d'ainoalcool (quaternisé ou non), les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi (1) les cyclopolymères solubles dans l'eau ayant un poids moléculaire de 20.000 à 3.000.000 comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (II) ou (II')



dans laquelle R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, Y⁻ désigne un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate,

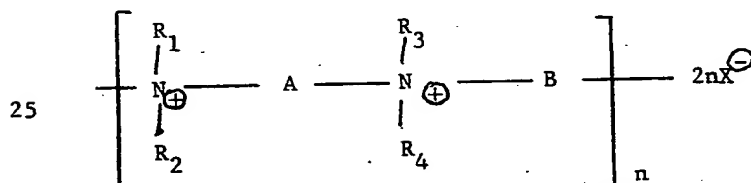
(2) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif :



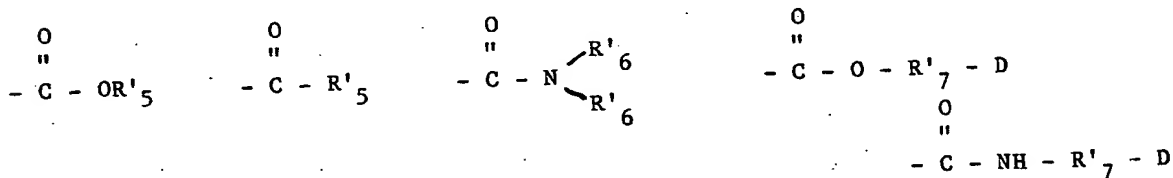
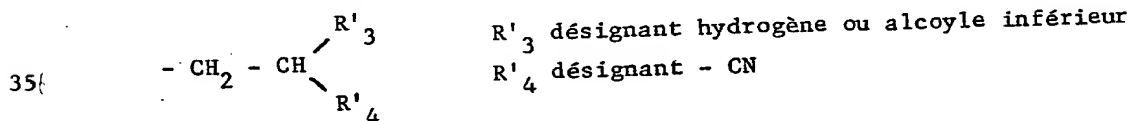
dans lequel R_1 est H ou CH_3 ; A est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone; R_2, R_3, R_4 identiques ou différents désignent un groupe alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupement benzyle; R_5, R_6 désignent H, alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone; X^\ominus désigne un anion méthosulfate ou halogénure.


(3) Les polymères cationiques choisis parmi les polymères de formule : - A - Z - A - Z - (III) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence - \boxed{N} - et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignant un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les polymères de formule : - A - Z₁ - A - Z₁ - (IV) dans laquelle A a la même signification que ci-dessus et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et signifie au moins une fois B'₁, B₁ étant un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle éventuellement interrompue par un atome d'oxygène et comportant une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle; les sels d'ammonium quaternaires et les produits d'oxydation des polymères de formule (III) et (IV),

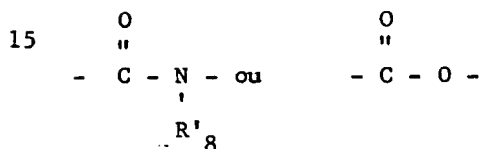
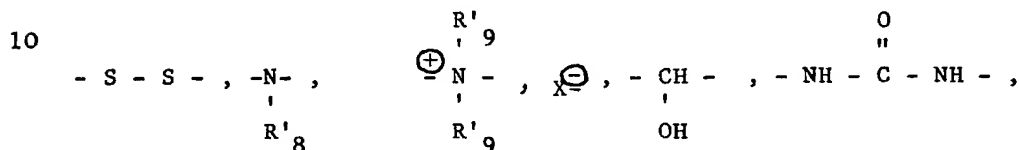
(4) Les polyammonium quaternaires de formule :



avec R_1 et R_2, R_3 et R_4 , égaux ou différents qui représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs, ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéro-atome autre que l'azote, ou bien R_1, R_2, R_3 et R_4 représentent un groupement



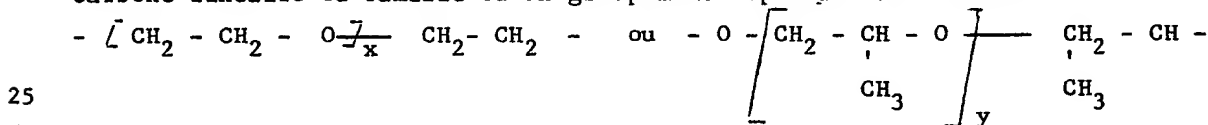
R'_5 désignant alcoyle inférieur, R'_6 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur
 R'_7 désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire - A et
 B peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20
 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés
 5 et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale un ou plusieurs
 cycles aromatiques tels que le groupement $-CH_2-$  $-CH_2-$
 ou un ou plusieurs groupements $-CH_2-Y-CH_2-$
 avec Y désignant O, S, SO, SO₂



avec X^\ominus désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique
 R'_8 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'_9 désignant alcoyle

inférieur ou bien A et R_1 et R_3 forment avec les deux atomes d'azote auxquels
 20 ils sont attachés, un cycle pipérazine, B peut également désigner un groupement :
 $-(CH_2)_n CO-D-OC-(CH_2)_n-$ dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule $-O-Z-O-$ où Z désigne un radical hydro-
 carboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymé-
 risation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un
 degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de
 30 formule : $-N\text{---}N-$

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-NH-Y-NH-$

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent
 $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$,

d) un groupement uréylène de formule $-NH-CO-NH-$;

35 -n est tel que la masse moléculaire soit comprise entre 1.000 et 100.000.

(5) des polyamino amides.

(6) des polyamino amides réticulés choisis parmi :

a) Les polyamino amides réticulés éventuellement alcoylés, solubles dans l'eau,
 obtenus par réticulation d'un polyamino amide préparé par polycondensation d'un
 composé acide avec une polyamine, avec un agent réticulant choisi parmi les

épihalohydrines, les diepoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés dans la proportion comprise entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide.

b) Les polyamino amides réticulés solubles dans l'eau obtenus par réticulation d'un polyamino amide susdéfini avec un agent réticulant choisi parmi :

- 5 I - les bishalohydrines, les bis azétidinum, les bis haloacyles de diamines, les bis halogénures d'alcoyle,
- II - Les oligomères obtenus par réaction d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis insaturés, avec un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés,
- 10 III - Le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II comportant des groupements amines tertiaires alcoylables ^{au moyen de} totalement ou partiellement avec un agent alcoylant, la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide.
- c) Les dérivés de polyamino amides solubles dans l'eau résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une
- 15 alcoylation par des agents bifonctionnels, du type des copolymères acide adipique dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine.

- (7) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement
- 20 amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine
- 25 par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1.

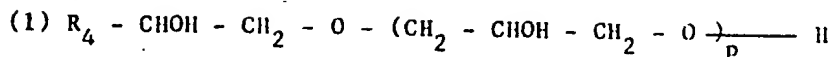
(8) Les polyalkylène imines éventuellement alcoylées ou alcoylées.

(9) Les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine.

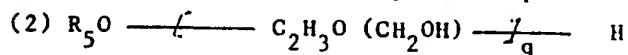
(10) Les polyuréthylènes quaternaires.

- 30 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que l'agent de surface non ionique est choisi parmi les produits de condensation d'un monalcool, d'un alpha-diol, d'un alcoylphénol ou d'un alcoylamide avec le glycidol ; les alcools, alcoylphénols polyéthoxylés, des esters de polyéthylèneglycol ou polyglycérol à chaîne grasse
- 35 linéaire ayant entre 8 et 18 atomes de carbone ; les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ; les amines grasses polyéthoxylées ; les esters d'acide gras du sorbitol polyoxyéthylénés, les esters d'acide gras du saccharose polyoxyéthylénés

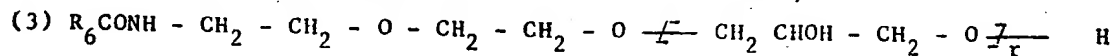
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que l'agent de surface non ionique est choisi parmi les composés de formule :



dans laquelle R_4 désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de préférence entre 7 et 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène et où p est compris entre 1 et 10 inclus,



dans laquelle R_5 désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et q est une valeur statistique comprise entre 1 et 10 inclus ;



dans laquelle R_6 désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle, ayant de 8 à 30 atomes de carbone, d'origine naturelle ou synthétique, r représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les agents de surface contenant en plus des groupements non ioniques, un ou plusieurs groupements carboxyle ou carboxylate sont choisis parmi les polyglycéryl carboxylates, les acides carboxyliques d'éther polyglycolique, de formule $\text{Alk}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ où le substituant Alk désigne une chaîne linéaire ayant 12 à 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15, les composés se présentant sous forme d'acide libre ou de leurs sels.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient des solvants organiques, des épaississants, des colorants, des parfums, des conservateurs, des produits naturels, des agents sequestrants, des agents émulsifiants, des agents adoucissants, des synergistes, des agents stabilisateurs de mousses.

17. Procédé de traitement des matières fibreuses caractérisé par le fait que l'on applique sur lesdites matières une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Procédé de traitement des matières fibreuses caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps sur lesdites matières une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 16, et qu'on procède dans un deuxième temps à un rinçage de ces matières en vue de déposer les polymères sur ces matières.

19. Utilisation comme shampooing, produit de coloration, lotion à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, de lotion pour brushing de lotion restructurante de la composition telle que définie dans la revendication 16.
- 5